

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-255951

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>      識別記号      庁内整理番号      ⑬公開 昭和61年(1986)11月13日  
 C 08 L 23/08      CAE      6609-4J  
 C 08 K 3/22      6845-4J  
 C 08 L 23/16      6609-4J  
 //(C 08 L 23/16      6609-4J 審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)  
 23:08)

⑭発明の名称 低煙性エチレン系重合体組成物

⑮特 願 昭60-98398

⑯出 願 昭60(1985)5月9日

⑰発明者 横 山 繁 樹 横浜市瀬谷区ニッ橋町522  
 ⑱発明者 砂 田 政 次 横浜市緑区長津田7-8-11  
 ⑲発明者 金 子 智 横浜市緑区荏子田2-29-9  
 ⑳出 願 人 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
 ㉑代 理 人 弁理士 秋元 輝雄 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

低煙性エチレン系重合体組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) a) 密度が $0.86 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$ 、  
 沸騰n-ヘキサン不溶分が10重量%以上で、かつ  
 示差走査熱量測定(DSC)で示される最大ピーク  
 温度( $T_m$ )が100℃以上であるエチレン- $\alpha$ -  
 オレフィン共重合体50~90重量部、

b) エチレンとカルボキシル基含有モノマー  
 もしくはその誘導体との共重合体10~50重量部、

c) 密度が $0.91 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ であり、かつa)成分より高い密度のエチレン- $\alpha$ -  
 オレフィン共重合体0~40重量部(但し、  
 a+b+cの合計量が100重量%である)からなる  
 樹脂成分100重量部に、

d) 無機難燃剤40~200重量部を含有してなる低煙性エチレン系重合体組成物。

(2) 前記エチレンとカルボキシル基含有モノマー  
 もしくはその誘導体との共重合体が、エチレン-  
 酢酸ビニル共重合体もしくはエチレン-アクリル  
 酸エチル共重合体である特許請求の範囲第1  
 項に記載の低煙性エチレン系重合体組成物。

(3) 前記c成分が密度 $0.91 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ の線状  
 低密度ポリエチレンである特許請求の範囲第1項  
 または第2項に記載の低煙性エチレン系重合体  
 組成物。

(4) 前記無機難燃剤が無機金属化合物の水和物  
 である特許請求の範囲第1項、第2項または第3  
 項に記載の低煙性エチレン系重合体組成物。

(5) 前記無機金属化合物の水和物が、水酸化アル  
 ミニウムまたは水酸化マグネシウムである特許  
 請求の範囲第4項に記載の低煙性エチレン系重  
 合体組成物。

(6) a) 密度が $0.86 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$ 、  
 沸騰n-ヘキサン不溶分が10重量%以上で、かつ  
 示差走査熱量測定(DSC)で示される最大ピーク  
 温度( $T_m$ )が100℃以上であるエチレン

— $\alpha$ —オレフィン共重合体50～90重量部、

b) エチレン—カルボキシル基含有モノマーもしくはその誘導体との共重合体10～30重量部、

c) 密度が0.91～0.94 g/cm<sup>3</sup>であり、かつa)成分より高い密度の線状低密度ポリエチレン10～30重量部(但し、a+b+cの合計量が100重量%である)からなる樹脂成分100重量部に、

d) 無機難燃剤40～200重量部を含有してなる

低煙性エチレン系重合体組成物からなる電気材料用組成物。

(7) 前記b)成分が、エチレン—酢酸ビニル共重合体もしくはエチレン—アクリル酸エチル共重合体である特許請求の範囲第6項記載の電気材料用組成物。

(8) 前記無機難燃剤が、水酸化アルミニウムもしくは水酸化マグネシウムである特許請求の範囲第6項または第7項に記載の電気材料用組成物。

は機械的強度、加工性等の低下をもたらすばかりでなく、可撓性、耐寒性等を著しく損う欠点を有している。また、これら従来の難燃性組成物は、防災上の見地から、より高度に難燃化することが要求され、又一部にはそれが義務づけられるような傾向にある昨今において、燃焼時に有害ガスの発生がなく、低煙性で無公害型の難燃剤として、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機系難燃剤は、そのニーズに合致し、急速に需要を高めつつある(例えばそれらの技術としては、特開昭51-132254号、同56-136832号、同60-13832号公報等がある)。

しかるに、従来、市販されているポリエチレンにおいては、無機系難燃剤の受容性が悪く、難燃効果が低い。また、充填量高めると、機械的強度や可撓性、加工性等が低下し、実用に供し得ないという欠点を有している。一方、上記無機系難燃剤の充填率を高めるためにエチレン—酢酸ビニル共重合体、あるいは塩素化ポリエチレン、エチレン—プロピレン共重合体ゴム等の軟質性樹脂を

### 3. 発明の詳細な説明

#### (イ) 産業上の利用分野

本発明は特定範囲のエチレン— $\alpha$ —オレフィン共重合体を基体とし、可撓性を有し、耐熱性、機械的特性および電気的特性のすぐれる難燃性エチレン系重合体組成物に関する。

#### (ロ) 従来技術

ポリエチレンは物理的性質および化学的性質にすぐれるところから押出成形、射出成形、回転成形等の種々の成形法で、フィルム、シート、パイプ、容器等に成形され、家庭用、工業用としての多くの用途に用いられる最も需要の多い汎用樹脂である。

上記ポリエチレンは易燃性であるため、難燃化するための方法が従来から種々提案されている。

その最も一般的な方法は、該ポリエチレンにハロゲンまたはリン等を含有する難燃剤を添加することにより難燃化することができる。その難燃化の度合は添加する難燃剤の添加量とともに増加する。しかしながら、その添加量の増加は、一方で

用いる例がよく知られるところであるが、機械的強度や耐熱性、耐油性等の点で劣るものとなる。

#### (ハ) 発明が解決しようとする問題点

本発明は上記の点に鑑み、耐熱性、機械的強度、低温特性および可撓性等にすぐれる低煙性エチレン系重合体組成物を提供するものであり、特に電気的特性にすぐれるところから、必要に応じて架橋し、電線、ケーブル等の絶縁・外被等の電気材料として供される他、パッキング、シール材、ホース類、フィルム等の押出成形品、射出成形品等の成形用途向けや、マスターバッチ等として利用されるものである。

#### (ニ) 問題点を解決する手段

本発明はa) 密度が0.86～0.91 g/cm<sup>3</sup>、沸騰n-ヘキサン不溶分が10重量%以上で、かつ示差走査熱量測定で示される最大ピーク温度が100℃以上であるエチレン— $\alpha$ —オレフィン共重合体50～90重量部、

b) エチレンとカルボキシル基含有モノマーもしくはその誘導体との共重合体10～50

重量部、

c) 密度が $0.91 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ であり、かつa)成分より高い密度のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体0~40重量部(但し、 $a+b+c$ の合計量が100重量%である)からなる樹脂成分100重量部に、

d) 無機難燃剤40~200重量部を含有してなる低煙性エチレン系重合体組成物を提供するものである。

本発明のa)成分であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とは、エチレンと炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンの共重合体である。具体的な $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1等を挙げることができる。これらのうち特に好ましいのは、プロピレンとブテン-1である。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体中の $\alpha$ -オレフィン含量は5~40モル%であることが好ましい。

以下に、本発明において用いるエチレンと $\alpha$ -

とができる。含硫黄化合物としては、チオール、チオエーテルの如き有機含硫黄化合物、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫酸の如き無機硫黄化合物を例示することができる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、アントラセン、フェナンスレンの如き各種単環および多環の芳香族炭化水素化合物を例示することができる。ハロゲン含有物質としては、塩素、塩化水素、金属塩化物、有機ハロゲン化合物の如き化合物等を例示することができる。

チタン化合物としては、チタンのハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、ハロゲン化酸化物等を挙げることができる。チタン化合物としては4価のチタン化合物と3価のチタン化合物が好適であり、4価のチタン化合物としては具体的には一般式 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ (ここでRは炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 $n$ は $0 \leq n \leq 4$ である)で示されるものが好ましく、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化

オレフィンの共重合体の製造法について説明する。

まず使用する触媒系は、マグネシウムおよびチタンを含有する固体触媒成分に有機アルミニウム化合物を組み合わせたもので、該固体触媒成分としては、例えば金属マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化したマグネシウム、塩化マグネシウム等、またケイ素、アルミニウム、カルシウムから選ばれる金属とマグネシウム原子とを含有する複塩、複酸化物、炭酸塩、塩化物あるいは水酸化物等、さらにはこれらの無機質固体化合物を含酸素化合物、含硫黄化合物、芳香族炭化水素、ハロゲン含有物質で処理または反応させたもの等のマグネシウムを含む無機質固体化合物にチタン化合物を公知の方法により担持させたものが挙げられる。

上記の含酸素化合物としては、例えば水、アルコール、フェノール、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、ポリシロキサン、酸アミド等の有機含酸素化合物、金属アルコキシド、金属のオキシ塩化物等の無機含酸素化合物を例示するこ

チタン、モノメトキシトリクロロチタン、ジメトキシジクロロチタン、トリメトキシモノクロロチタン、テトラメトキシチタン、モノエトキシトリクロロチタン、ジエトキシジクロロチタン、トリエトキシモノクロロチタン、テトラエトキシチタン、モノイソプロポキシトリクロロチタン、ジイソプロポキシジクロロチタン、トリイソプロポキシモノクロロチタン、テトライソプロポキシチタン、モノブトキシトリクロロチタン、ジブトキシジクロロチタン、モノペントキシトリクロロチタン、モノフェノキシトリクロロチタン、ジフェノキシジクロロチタン、トリフェノキシモノクロロチタン、テトラフェノキシチタン等を挙げることができる。3価のチタン化合物としては、四塩化チタン、四臭化チタン等の四ハロゲン化チタンを水素、アルミニウム、チタンあるいは周期律表I~III族金属の有機金属化合物により還元して得られる三ハロゲン化チタンが挙げられる。また一般式 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ (ここではRは炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキ

ル基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 $n$ は $0 \leq n \leq 4$ である)で示される4価のハロゲン化アルコキシチタンを周期律表I~III族金属の有機金属化合物により還元して得られる3価のチタン化合物が挙げられる。

これらのチタン化合物のうち、4価のチタン化合物が特に好ましい。

他の触媒系の例としては固体触媒成分として、いわゆるグリニヤール化合物等の有機マグネシウム化合物とチタン化合物との反応生成物を用い、これに有機アルミニウム化合物を組み合わせた触媒系を例示することができる。有機マグネシウム化合物としては、例えば、一般式 $RMgX$ 、 $R_2Mg$ 、 $RMg(OR)$ 等の有機マグネシウム化合物(ここでRは炭素数1~20の有機残基、Xはハロゲンを示す)およびこれらのエーテル錯合体、またこれらの有機マグネシウム化合物を、さらに他の有機金属化合物、例えば有機ナトリウム、有機リチウム、有機カリウム、有機ホウ素、有機カルシウム、有機亜鉛等の各種化合物を加え

て変性したものをを用いることができる。

また他の触媒系の例としては、固体触媒成分として、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 等の無機酸化物と前記の少なくともマグネシウムおよびチタンを含有する固体触媒成分を接触させて得られる固体物質を用い、これに有機アルミニウム化合物を組み合わせたものを例示することができる。無機酸化物としては、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ の他に $CaO$ 、 $B_2O_3$ 、 $SnO_2$ 等を挙げることができ、またこれらの酸化物の複酸化物も何ら支障なく使用できる。これら各種の無機酸化物とマグネシウムおよびチタンを含有する固体触媒成分を接触させる方法としては公知の方法を採用することができる。すなわち、不活性溶媒の存在下あるいは不存在下に温度 $20 \sim 400^\circ C$ 、好ましくは $50 \sim 300^\circ C$ で通常5分~20時間反応させる方法、共粉碎処理による方法、あるいはこれらの方法を適宜組み合わせることにより反応させてもよい。

これらの触媒系において、チタン化合物を有機カルボン酸エステルとの付加物として使用するこ

ともでき、また前記したマグネシウムを含む無機固体化合物を有機カルボン酸エステルと接触処理させたのち使用することもできる。また、有機アルミニウム化合物を有機カルボン酸エステルとの付加物として使用しても何ら支障がない。さらには、あらゆる場合において、有機カルボン酸エステルの存在下に調製された触媒系を使用することも何ら支障なく実施できる。

ここで有機カルボン酸エステルとしては各種の脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸エステルが用いられ、好ましくは炭素数7~12の芳香族カルボン酸エステルが用いられる。具体的な例としては安息香酸、アニス酸、トルイル酸のメチル、エチル等のアルキルエステルを挙げることができる。

上記した固体触媒成分と組み合わせるべき有機アルミニウム化合物の具体的な例としては一般式 $R_3Al$ 、 $R_2AlX$ 、 $RAlX_2$ 、 $R_2AlOR$ 、 $RAl(OR)X$ および $R_3Al_2X_3$ の有機アルミニウム化合物(ここでRは炭素数1~20のアルキル基、アリール基

またはアラルキル基、Xはハロゲン原子を示し、Rは同一でもまた異なってもよい)で示される化合物が好ましく、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロリドおよびこれらの混合物等が挙げられる。

有機アルミニウム化合物の使用量は特に制限されないが通常チタン化合物に対して0.1~1000モル倍使用することができる。

また、前記の触媒系を $\alpha$ -オレフィンと接触させたのち重合反応に用いることによって、その重合活性を大巾に向上させ、未処理の場合よりも一層安定に運転することもできる。このとき使用する $\alpha$ -オレフィンとしては種々のものが使用可能であるが、好ましくは炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンであり、さらに好ましくは炭素数3~8の $\alpha$ -オレフィンが望ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンの例としては、例えばプロピレン、ブテン-

1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1等およびこれらの混合物等を挙げることができる。触媒系と $\alpha$ -オレフィンとの接触時の温度、時間は広い範囲で選ぶことができ、例えば0~200℃、好ましくは0~110℃で1分~24時間で接触処理させることができる。接触させる $\alpha$ -オレフィンの量も広い範囲で選べるが、通常、前記固体触媒成分1g当り1~50.000g、好ましくは5~30.000g程度の $\alpha$ -オレフィンで処理し、前記固体触媒成分1g当り1~500gの $\alpha$ -オレフィンを反応させることが望ましい。このとき、接触時の圧力は任意に選ぶことができるが、通常、-1~100kg/cm<sup>2</sup>・Gの圧力下に接触させることが望ましい。 $\alpha$ -オレフィン処理の際、使用する有機アルミニウム化合物を全量、前記固体触媒成分と組み合わせたのち $\alpha$ -オレフィンと接触させてもよいし、また、使用する有機アルミニウム化合物のうち一部を前記固体触媒成分と組み合わせたの

く実施できる。

この様にして製造される本発明のa)成分であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、

(イ) 密度が0.86~0.91g/cm<sup>3</sup>、

(ロ) 沸騰n-ヘキサン不溶分が10重量%以上、

(ハ) 示差走査熱量測定(DSC)で示される最大ピーク温度(T<sub>g</sub>)が100℃以上であることが肝要である。

上記密度が0.91g/cm<sup>3</sup>を超える場合には組成物としての可撓性がなくなる懸念を生じ、密度が0.86g/cm<sup>3</sup>未満においては融点が低くなり、耐熱性の劣るものとなる。

また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の沸騰n-ヘキサン不溶分が10重量%未満においては、非晶質部分や低分子量成分が多くなり、耐油性および強度の劣るものとなる。

一方、示差走査熱量測定(DSC)の最大ピーク温度(T<sub>g</sub>)が100℃未満のものはやはり耐熱性の劣るものとなる。

ち $\alpha$ -オレフィンと接触させ、残りの有機アルミニウム化合物を重合の際に別途添加して重合反応を行なってもよい。また、触媒系と $\alpha$ -オレフィンとの接触時に、水素ガスが共存しても支障なく、また、窒素、アルゴン、ヘリウム等その他の不活性ガスが共存しても何ら支障ない。

重合反応は通常のチーグラ型触媒によるオレフィンの重合反応と同様に行なわれる。すなわち反応はすべて実質的に酸素、水等を絶った状態で、気相、または不活性溶媒の存在下、またはモノマー自体を溶媒として行なわれる。オレフィンの重合条件は温度は20~300℃、好ましくは40~200℃であり、圧力は常圧ないし70kg/cm<sup>2</sup>・G、好ましくは2kg/cm<sup>2</sup>・Gないし60kg/cm<sup>2</sup>・Gである。分子量の調節は重合温度、触媒のモル比等の重合条件を変えることによってある程度調節できるが、重合系中に水素を添加することにより効果的に行なわれる。もちろん、水素濃度、重合温度等の重合条件の異なった2段階ないしそれ以上の多段階の重合反応も何ら支障な

該エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のメルティンデックス(以下MIと略す)は0.05~50g/10分、好ましくは0.1~20g/10分の範囲である。

なお、本発明における沸騰n-ヘキサン不溶分およびDSCの測定方法は次の通りである。

[沸騰n-ヘキサン不溶分の測定法]

熱プレスを用いて、厚さ200μmのシートを成形し、そこから縦横それぞれ20mm×30mmのシートを3枚切り取り、それを2重管式ソックスレー抽出器を用いて、沸騰n-ヘキサンで5時間抽出を行なう。n-ヘキサン不溶分を取り出し、真空乾燥(7時間、真空下、50℃)後、次式により沸騰n-ヘキサン不溶分を算出する。

沸騰n-ヘキサン不溶分(重量%) =

(抽出済シート重量/未抽出シート重量) × 100(重量%)

## 〔DSCによる測定法〕

熱プレス成形した厚さ100 $\mu$ mのフィルムから約5gの試料を秤量し、それをDSC装置にセットし、170℃に昇温してその温度で15min保持した後降温速度2.5℃/分で0℃まで冷却する。次に、この状態から昇温速度10℃/分で170℃まで昇温して測定を行なう。0℃から170℃に昇温する間に現われたピークの最大の頂点の位置の温度をもって $T_m$ とする。

本発明で用いるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は固体触媒成分としてバナジウムを含有するものを使用して得られるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とは明確に区別される。

すなわち、従来のエチレンプロピレン共重合体等はほとんど結晶性を有しておらず、結晶部分が存在しても極めて微量であり、DSCによる最大ピーク温度( $T_m$ )も100℃には満たない。

このことは耐熱性や機械的強度等を要求される用途には用いることができないことを示すものである。

本発明のb)成分であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体には、低、中、高密度のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が包含されるものであって、密度が0.91~0.97g/cm<sup>3</sup>の範囲のもので、かつa)成分の密度よりも常に高い密度のものが用いられるもので、特に密度が0.91~0.94g/cm<sup>3</sup>の範囲のもの、すなわち、通常、線状低密度ポリエチレンと呼ばれているものが、前記a)およびb)成分との相溶性が良く、かつ成形加工性および可撓性等を容易に保持できるという点で好ましい。

上記c)成分のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のメルトインデックスは0.05~50g/10分、好ましくは0.1~20g/10分の範囲から選択される。

本発明の無機難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化スズの水和物、珪砂等の無機金属化合物の水

本発明のb)成分であるエチレンとカルボキシル基含有もしくはその誘導体との共重合体とは、エチレンと不飽和カルボン酸またはそのエステルとの共重合体、例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体等、およびそれらの金属塩(例えばアイオノマー樹脂等)を包含する。また他の共重合体例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体等を例示することができる。上記カルボキシル基の含有量は5~50重量%、好ましくは10~40重量%の範囲である。

これらの中でも特にエチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー樹脂もしくはエチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましい。

上記エチレン-アクリル酸エチル共重合体(以下単にEEAと略す)はアクリル酸エチル含量が5~50重量%、好ましくは10~30重量%の範囲のものが選択される。

和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム-カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、赤リン等が挙げられる。これらは1種でも2種以上を併用してもよい。この中でも特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれた少なくとも1種が難燃効果が良く、経済的にも有利である。またこれら難燃剤の粒径は種類によって異なるが、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等においては平均粒径20 $\mu$ 以下が好ましい。

上記無機難燃剤の量は樹脂100重量部に対して40~200重量部、好ましくは70~150重量部の範囲である。該難燃剤の量が40重量%未満においては難燃効果が小さく、200重量部を超えると機械的強度、伸びが低下し、可撓性が失われ、脆くなり、かつ低温特性も悪化する。

本発明においては上記添加型難燃剤の少なくと

も1種が用いられ、特にハロゲン系難燃剤を用いる場合においては三酸化アンチモンと併用されることが好ましい。また本発明では無機充填材と難燃剤とを併用することにより、難燃剤の添加量を減少させることもできるし、他の特性を付与させることもできる。

本発明で用いられる任意成分としての無機充填材としては、粉粒状、平板状、鱗片状、針状、球状または中空状および繊維状等が挙げられ、具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、三酸化アンチモン、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填材、雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレックなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填材、シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーン、軽石などの中空状充填材、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、

100重量部に、d) 無機難燃剤40~200重量部を含有してなる低煙性の無公害型の難燃性組成物であり、特定範囲のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を基体とするため、可撓性を失わずに、耐熱性を保持することができ、かつ、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等の含酸素樹脂を用いることによって、難燃剤の受容量を増大させるとともに、相対的難燃効果を高めることができる。

上記a) 成分の配合量は50~90重量部の範囲であることが肝要である。該配合量が50重量部未満においては耐熱性が低下し、90重量部を超える場合においては難燃性の相対効果が乏しくなるので望ましくない。

またさらに、所望によりc) 成分を配合することにより、より一層耐熱性の向上および機械的強度等の改良がはかれるものである。但し、配合量が40重量部を超える場合においては、可撓性が失われる懸念を生じる。

また、本発明においては、前記無機難燃剤もし

ウィスカー、金属繊維、シリコンカーバイド繊維、アスベスト、ウオラストナイトなどの鉱物繊維などの例を挙げることができる。

これらの添加量は本発明の組成物100重量部に対して、100重量部程度まで適用される。

上記添加量が100重量部を超えると成形品の衝撃強度等の機械的強度が低下するので好ましくない。

本発明の組成物は、a) 密度が0.86~0.91 g/cm<sup>3</sup>、沸騰n-ヘキサン不溶分10重量%以上で、かつ示差走査熱量測定(DSC)で示される最大ピーク温度(T<sub>max</sub>)が100℃以上である特定範囲のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体50~90重量部と、b) エチレンとカルボキシル基含有モノマーもしくはその誘導体との共重合体10~50重量部、およびc) 密度が0.91~0.97 g/cm<sup>3</sup>であり、かつa) 成分より高い密度のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体0~40重量部(但し、a+b+cの合計量が100重量%である。)からなる樹脂成分

くは無機充填材を使用する場合においては、該無機材料の表面をステアリン酸、オレイン酸、パルミチル酸等の脂肪酸またはそれらの金属塩、パラフィン、ワックス、ポリエチレンワックスまたはそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネート等で被覆するなどの表面処理を施すことが好ましい。

本発明の組成物は、特定範囲のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と難燃剤、所望により無機充填材、添加剤等をバンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通例用いられる混練機により溶融混練し、ペレット化等にして、成形品またはマスターバッチ等として供される他、上記樹脂成分と難燃剤、添加剤等をドライブレンドしたものでもよい。

本発明では、他の合成樹脂、酸化防止剤、滑剤、有機・無機系の各種顔料、紫外線防止剤、分散剤、腐害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤、核剤等の添加剤を本発明の効果を著しく損わない

範囲で添加しても差支えない。

#### (ホ) 実施例

次に実施例を述べる。

#### 実施例 1～9 および比較例 1～6

##### 〈使用樹脂〉

##### a) 成分

実質的に無水の塩化マグネシウム、1, 2-ジクロロエタンおよび四塩化チタンから得られた固体触媒成分とトリエチルアルミニウムからなる触媒を用いて、エチレンとプロピレンおよびブテン-1との重合を行ない、下記に示されるような各種 a) 成分であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を得た。

##### (A) エチレン-ブテン-1 共重合体

(MI = 1.0 g / 10分, 密度 = 0.905 g / cm<sup>3</sup>)

##### (B) エチレン-ブテン-1 共重合体

(MI = 0.8 g / 10分, 密度 = 0.900 g / cm<sup>3</sup>)

##### (C) エチレン-プロピレン共重合体

(MI = 0.5 g / 10分, 密度 = 0.890 g / cm<sup>3</sup>)

##### b) 成分

#### 比較例 7～10

比較例として、本発明の a) 成分の代わりに本発明の範囲外の下記の市販の樹脂で行なった結果を第1表に示した。

##### (I) エチレン-ブテン-1 共重合体

(MI = 4.0 g / 10分, 密度 = 0.887 g / cm<sup>3</sup>)

(商品名: タフマー A 4085, 三井化学株式会社製)

##### (J) エチレン-プロピレン共重合体

(MI = 1.9 g / 10分, 密度 = 0.86 g / cm<sup>3</sup>)

(商品名: EPO2, 日本合成ゴム株式会社製)

##### 〈試験法〉

##### 1. 引張強度

厚さ 1 mm / m のシートから 3 号ダンベルを打ち抜いた試験片で、テンシロンを用い、引張速度 200 mm / 分の速度で測定した。

##### 2. 耐熱性 (加熱変形率)

厚さ 6 mm / m、直径 10 mm / m の円柱を 100℃ のオイルバス中で、荷重 2.64 kg で加圧し、30 分後の変形率を求めた。

##### (D) エチレン-アクリル酸エチル共重合体

(EA 含量 15 重量%, MI = 0.8 g / 10分)

##### (E) エチレン-アクリル酸エチル共重合体

(EA 含量 10 重量%, MI = 0.5 g / 10分)

##### (F) エチレン-酢酸ビニル共重合体

(VA 含量 15 重量%, MI = 1.0 g / 10分)

##### c) 成分

##### (G) エチレン-ブテン-1 共重合体

(MI = 0.8 g / 10分, 密度 = 0.935 g / cm<sup>3</sup>)

(商品名: 日石リニレックス AM 1720,

日本石油化学株式会社製)

##### (H) エチレン-ブテン-1 共重合体

(MI = 1.0 g / 10分, 密度 = 0.922 g / cm<sup>3</sup>)

(商品名: 日石リニレックス AF 2320,

日本石油化学株式会社製)

上記 a) 成分、b) 成分および c) 成分の所定量からなる樹脂成分 100 重量部に難燃剤として水酸化マグネシウム (商品名: キスマ 5 B, 協和化学株式会社製) 所定量を添加し、物性評価した結果を第1表に示した。

#### 3. 難燃性

UL-規格の V-2 に基づく。(すなわち、平均自己消火時間 25 秒以下、かつ最大消火時間が 30 秒以下である。)

#### 4. 加工性

ブロー成形機 (スクリー径 25 mm / m<sup>φ</sup>) を使用し、内径 9 mm / m<sup>φ</sup>、外径 10 mm / m<sup>φ</sup> のダイスを使用し、設定温度 150℃、スクリー回転数 50 rpm で押出した時の表面状態を目視判定した。

#### 5. 酸素指数

(O. I) ... D. 2863-A. S. T. M

$$O. I = \frac{\text{酸素流量}}{\text{酸素流量} + \text{窒素流量}} \times 100$$

試料の燃焼時間が 3 分以上継続して燃焼するか、燃焼長さが 50 mm / m 以上燃え続けるに必要な最低の酸素濃度。



第 1 表

物性 評価	a)成分・エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ほか						b)成分・エチレン-カルボキシル基含有モノマー共重合体				c)成分・エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体				難燃剤	引 張 強 度	加 熱 変 形 率	酸素 指数	備 考
	種 類	MI (g/10分)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	DSC (°C)	n-C <sub>6</sub> 不溶分 (重量%)	添加量 (重量%)	種 類	MI (g/10分)	融点 (°C)	添加量 (重量%)	種 類	MI (g/10分)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	添加量 (重量%)					
例	類	(g/10分)	(g/cm <sup>3</sup> )	(°C)	(重量%)	(重量%)	類	(g/10分)	(°C)	(重量%)	類	(g/10分)	(g/cm <sup>3</sup> )	(重量%)	(重量部)	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	
実施例 1	A	1.0	0.905	121	90	80	D	0.8	100	20	—	—	—	—	100	1.05	10	26.7	可燃性良好
" 2	A	1.0	0.905	121	90	60	E	0.5	104	40	—	—	—	—	100	1.16	10	27.2	"
" 3	A	1.0	0.905	121	90	60	D	0.8	100	20	G	0.8	0.935	20	100	1.25	5	26.5	"
" 4	A	1.0	0.905	121	90	50	D	0.8	100	25	G	0.8	0.935	25	100	1.27	7	26.9	"
" 5	B	0.8	0.900	120	80	60	D	0.8	100	20	G	0.8	0.935	20	100	1.19	8	26.6	"
" 6	C	0.5	0.890	121	60	50	E	0.5	104	30	G	0.8	0.935	20	100	1.17	11	26.4	"
" 7	B	0.8	0.900	120	80	60	F	1.0	91	20	G	0.8	0.935	20	100	1.29	10	27.4	"
" 8	B	0.8	0.900	120	80	60	D	0.8	100	20	G	0.8	0.935	20	125	1.04	8	29.3	"
" 9	B	0.8	0.900	120	80	60	D	0.8	100	20	H	1.0	0.922	20	125	1.06	12	29.4	"
比較例 1	A	1.0	0.905	121	90	100	—	—	—	—	—	—	—	—	100	1.08	6	24.7	"
" 2	—	—	—	—	—	—	D	0.8	108	100	—	—	—	—	100	1.09	>30	27.6	"
" 3	—	—	—	—	—	—	F	1.0	91	100	—	—	—	—	100	1.05	>30	28.3	"
" 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	G	0.8	0.935	100	100	0.72	0	24.5	可燃性がない
" 5	A	1.0	0.905	121	90	40	D	0.8	100	60	—	—	—	—	100	1.06	>30	27.3	可燃性が良好
" 6	A	1.0	0.905	121	90	20	D	0.8	100	20	G	0.8	0.935	60	100	0.91	0	26.4	可燃性がない
" 7	I	4.0	0.887	67	0	100	—	—	—	—	—	—	—	—	100	0.87	>30	24.6	可燃性が良好
" 8	I	4.0	0.887	67	0	60	D	0.8	100	20	G	0.8	0.935	20	100	1.01	>30	26.5	"
" 9	J	1.9	0.86	33	0	100	—	—	—	—	—	—	—	—	100	0.93	>30	24.7	"
" 10	J	1.9	0.86	33	0	60	D	0.8	100	20	G	0.8	0.935	20	100	1.05	>30	26.7	"

## (ハ) 発明の作用効果

上述の様に、本発明の難燃性組成物は、特定のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体およびE E A等を用いているので、可撓性を失わずに耐熱性、難燃剤等の充填率を向上せしめることができ、難燃剤として無機金属化合物の水和物、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等を使用することにより、燃焼時に有害ガスの発生がなく、低煙性で無公害型の難燃性組成物となり、高度に難燃化することが要求されている昨今のニーズと合致するものとなる。

また、本発明の低煙性エチレン系重合体組成物は所望により線状低密度ポリエチレン等を配合し、耐熱性をより一層高めることができ、かつ電気的特性にすぐれていることから、架橋されて、あるいは架橋されずに、電線、ケーブル等の電気絶縁材、外被材等の電気材料として用いることができる。特に、腐食ガスを規定している原子力研究所を初めとした各種発電プラント用ケーブル、化学、鉄鋼、石油等のプラント用ケーブル、耐火電

線や一般家屋内配線等の高度の難燃性を要求される場所で好適に使用される。

また、フィルム、シート、パイプ等の押出成形品あるいは射出成形品等の成形用途向けや、マスターバッチ等として利用され、繊維、電気、電子、自動車、船舶、航空機、建築、土木等の諸分野でパネル、包装梱包資材、家具、家庭用品等として活用される。

特許出願人

日本石油化学株式会社

代 理 人

秋 元 輝 雄

同

秋 元 不二雄

**PAT-NO:** JP361255951A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 61255951 A  
**TITLE:** LOWLY SMOKING ETHYLENE  
POLYMER COMPOSITION  
**PUBN-DATE:** November 13, 1986

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
YOKOYAMA, SHIGEKI	
SUNADA, MASAJI	
KANEKO, SATOSHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NIPPON PETROCHEM CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP60098398  
**APPL-DATE:** May 9, 1985

**INT-CL (IPC):** C08L023/08 , C08K003/22 ,  
C08L023/16

**US-CL-CURRENT:** 524/437

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To provide the titled compd. which has excellent heat resistance and mechanical and electrical characteristics and is lowly smoking and of non- pollution type, by incorporating an

inorg. flame retarder in a resin component consisting of two ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers and a specified copolymer.

CONSTITUTION: 40~200pts. (by weight; the same applies hereinbelow) inorg. flame retarder [e.g.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] and optionally not more than 100pts. inorg. filler (e.g.  $\text{CaCO}_3$ ) are blended with 100pts. resin component consisting of 50~90pts. ethylene/3~12C  $\alpha$ -olefin copolymer (a) having a density of 0.86~0.91g/cm<sup>3</sup>, a boiling n-hexane-insoluble matter content of 10wt% or below and the max. peak temp.  $T_m$  of 100°C or above as measured with a differential scanning calorimeter, 10~50pts. copolymer (b) having a carboxyl group content of 5~50wt%, composed of ethylene and a carboxyl group-contg. compd. (derivative) and 0~40pts. ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymer (c) having a density of 0.91~0.97g/cm<sup>3</sup> and an MI of 0.05~50g/10min.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio